

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168386
(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C09D175/04
C09D 5/00
C09D183/02
// (C09D175/04
C09D183:12)

(21)Application number : 08-342670

(71)Applicant : SK KAKEN CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1996

(72)Inventor : NAKAI HIROSHI
KAMIMURA SHIGETO
KARUGA HIDETO
IKEUCHI TADAHIKO
KURIMOTO KENSUKE
SUZUKI HISASHI

(54) NON-STAINED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-stained coating composition capable of providing a coating film excellent in stain resistance and adhesion between layers and good in durability by formulating a specific low condensate and an amine compound to a polyol soluble and/or dispersible even in a solvent having a low dissolving power.

SOLUTION: This non-stained coating composition comprises (A) 100 pts.wt. polyol having 6.5-9.5 solubility parameter, 5,000-150,000 weight average molecular weight and 15-100KOHmg/g hydroxy value, and dissolving or dispersing in a nonaqueous solvent in terms of resin solid, (B) an isocyanate in an amount regulated so that the ratio of NCO/OH may be 0.7-2, (C) 1-50 pts.wt. tetraalkoxysilane condensate having a 1-3C alkyl and a 4-12C alkyl existing together so that the mixing ratio of the 4-12C alkyl in the whole amount of the alkyl may be 5-50%, in terms of SiO₂, and (D) 0.2-5 pts.wt. amine compound (preferably a water-soluble amine) in terms of solid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3161590

[Date of registration] 23.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

.
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平10-168386
(43)【公開日】平成10年(1998)6月23日
(54)【発明の名称】非汚染塗料組成物
(51)【国際特許分類第6版】

C09D175/04
5/00
183/02
//(C09D175/04
183:12)

【F1】

C09D175/04
5/00 Z
183/02

【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】FD

【全頁数】16

(21)【出願番号】特願平8-342670

(22)【出願日】平成8年(1996)12月6日

(71)【出願人】

【識別番号】000180287

【氏名又は名称】エスケー化研株式会社

【住所又は居所】大阪府茨木市南清水町4番5号

(72)【発明者】

【氏名】仲居 浩史

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

(72)【発明者】

【氏名】上村 茂人

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

(72)【発明者】

【氏名】軽賀 英人

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

(72)【発明者】

【氏名】池内 忠彦

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

(72)【発明者】

【氏名】栗本 健介

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

(72)【発明者】

【氏名】鈴木 久志

【住所又は居所】大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エスケー化研株式会社研究所内

要約

(57)【要約】

【課題】塗膜表面を親水性にし、付着した油性の汚染物質を降雨時の雨水により洗い流してしまう非汚染塗料組成物を提供する。

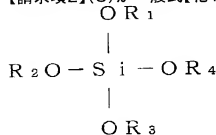
【解決手段】(A)溶解性パラメーターが6.5～9.5で、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオールと、(B)イソシアネートにより構成される塗料中に、(C)テトラアルコキシラン低縮合物で、該低縮合物のアルキル基が炭素数1～3のものと炭素数4～12のものが混在し、その混在比率が炭素数4～12のものが全アルキル基の5～50%である化合物、さらに(D)アミン化合物を配合する。また、(E)ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシラン化合物をさらに添加してもよい。その他、塗装する際の塗料全体の溶剤成分のうち、全体の50重量%以上を脂肪族炭化水素とした場合は、改修工事に好適に用いることができる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

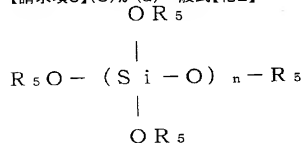
【請求項1】(A)溶解性パラメーターが6.5～9.5、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100KOHmg/gであり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオールの樹脂固形分100重量部に対して、(B)イソシアネートをNCO/OH比率で0.7～2.0となるように含有しさらに(C)テトラアルコキシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物中のアルキル基が炭素数1～3と炭素数4～12のものが混在しているものとし、その混在比率が炭素数4～12のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50%である化合物を、SiO₂換算で1.0～50.0重量部、(D)アミン化合物を、固形分で0.02～5.0重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。

【請求項2】(C)が一般式【化1】



(式中、R₁～R₄は炭素数1～3のアルキル基と炭素数4～12のアルキル基が混在しているものとする)で表されるテトラアルコキシランを、平均縮合度4～20、重量平均分子量が500～5000となるように縮合したテトラアルコキシラン低縮合物であることを特徴とする請求項1に記載の非汚染塗料組成物。

【請求項3】(C)が(a)一般式【化2】



(式中、R₅は炭素数1～3のアルキル基とし、nは4～20の整数とする)で表されるアルキルシリケート低縮合物を、(b)一般式【化3】
R₆-OH

(式中、R₆は炭素数4～12のアルキル基とする)で表されるアルコールを用いて、(a)アルキルシリケート低縮合物のアルキル基のうち5～50%をエステル交換した化合物であることを特徴とする請求項1に記載の非汚染塗料組成物。

【請求項4】さらに、(E)繰り返し単位の数2～40のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する、重量平均分子量150～3500のアルコキシラン化合物を、(A)ポリオールの樹脂固形分100重量部に対して、固形分で0.1～20重量部含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

【請求項5】塗料中の全溶剤のうち、50重量%以上が脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用される非汚染塗料組成物に係るものである。

【0002】

【従来技術】従来より建築物、土木構築物等の躯体の保護、意匠性の付与および、美観性の向上のため塗装仕上げが行われている。特に、近年フッ素樹脂塗料、アクリルシリコン樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料等の高耐久性塗料の出現により、躯体の保護においては大きな進歩を遂げた。これらの耐久性塗料は、その耐久性により、かえって塗膜表面の汚染の問題がクローズアップされる結果となった。すなわち、これらの耐候性塗料以前の塗料によって形成される塗膜は、太陽光の紫外線によって表面が劣化し、汚染物質の付着が生じたとしても、塗膜表面の劣化部分とともに剥落除去されていたのであるが、塗膜の耐久性が向上したため、塗膜表面の劣化剥落の機構が機能できなくなったのである。特に最近では、都心や都市近郊において、自動車等からの排出ガスにより、大気中に油性の汚染物質が浮遊している状況で、それら油性の汚染物質が、高耐久性塗料から形成された塗膜表面に付着した場合には、著しいすず状あるいはすじ状の汚染（以下、「雨筋汚れ」という）を生じ、都市景観の向上のため施したはずの塗装仕上げが意味をなさない場合があった。

【0003】このような、汚染しやすいといわれる高耐久性塗料の汚染防止方法として、WO94/06870に開示されるような、塗料中に特定のオルガノシリケートおよび／又はその縮合物を配合することが行われている。これは、特定のオルガノシリケートを配合することにより、塗膜表面を親水性にし、油性の汚染物質を付着しにくくし、付着した場合でも降雨等の水滴とともに洗い流してしまうという技術である。

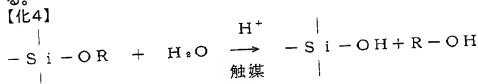
【0004】しかし、このような汚染防止型高耐久性塗料は、一般的に溶剤形の塗料がほとんどであるが、近年、環境意識の高まりにより、溶剤形から弱溶剤形、さらには水性への転換が切望されるようになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは弱溶剤形塗料への適用が可能な樹脂、つまり、溶解性パラメーター（以下、「SP」という）が、6.5～9.5であり、溶解力の低い溶剤にも溶解および／又は分散が可能なポリオールを使用した塗料へ、汚染防止技術の応用を試みた。

【0006】まず、SPが8.7であるアクリルポリオールにイソシアネートを加え、そこにA社市販のメチルシリケート（重量平均分子量1000、シリカ残量比率56重量%）を添加し、アルミ板に塗装してみたところ、できた樹脂フィルムは白濁してしまった。この現象は、ウレタン樹脂とメチルシリケートの相溶性が悪いためと推測される。さらに、同じウレタン樹脂を塗料化したものに、同じメチルシリケートを添加し、メチルシリケート入りの塗料を作製してみた。これをアルミ板に塗装して塗膜を形成させて屋外暴露してみたが、雨筋汚れが発生してしまい、汚染防止塗膜とは到底いえないものであった。

【0007】一般に、オルガノシリケート（すなわちアルキルシリケート）は、塗料中に配合されると塗膜が形成された際に、空気中の水分と反応して、以下のような加水分解を起こすと考えられている。



（Rはアルキル基を表す）

（加水分解反応）

この加水分解反応により、塗膜が親水性となり、油性の汚染成分が付着しにくくなり、付着しても降雨等の水分によって洗い流されるので、汚染性に優れた塗膜となると考えられているが、これは塗膜表面にアルキルシリケートが配向していることを前提としているものである。

【0008】溶解力の高い溶剤にのみ溶解するような樹脂を使用した場合は、確かに塗膜が親水性になっており、非汚染効果も得られるので、この様な表面配向がおこっているものと推測されるが、溶解力の低い溶剤にも溶解または分散する樹脂を使用した場合は、前述のようにフィルムの白濁や非汚染効果が得られないといった現象が発生しており、アルキルシリケートの表面配向が起こっていないのではないかと考えたのである。

【0009】そこで、SPが6.5～9.5程度のポリオールを使用したウレタン樹脂と市販のアルキルシリケート類について相溶性、耐汚染性の検討を行ってみたが、やはり市販のアルキルシリケート類では相溶性、耐汚染性ともに優れないといった結果になってしまった。したがって、特にSPが6.5～9.5のポリオールを使用したウレタン樹脂系塗料については、市販のアルキルシリケート類を加えるだけでは非汚染塗料にならないのが現状である。

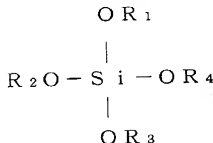
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特に溶解力の弱い溶剤にも溶解および／又は分散が可能である、SPが6.5～9.5のポリオールを使用したウレタン樹脂系塗料において、特定の構造を持つテトラアルコキシラン低縮合物とアミン化合物を塗料中に配合することにより、耐汚染性・層間密着性に優れ、耐久性のよい塗膜を提供でき、更に要すればポリアルケンオキサイド鎖含有アルコキシラン化合物を配合し塗膜形成直後の初期汚染性を向上でき、又この塗料の溶剤組成を調整すれば改裝工事に好適に用いることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は下記の非汚染塗料組成物に係るものである。

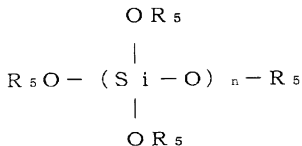
1. (A)溶解性パラメーターが6.5～9.5、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100KOHmg/gであり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオールの樹脂固形分100重量部に対して、(B)イソシアネートをNCO/OH比率で0.7～2.0となるように含有しさらに(C)テトラアルコキシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物中のアルキル基が炭素数1～3と炭素数4～12のものが混在しているものとし、その混在比率が炭素数4～12のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50%である化合物を、SiO₂換算で1.0～50.0重量部、(D)アミン化合物を、固形分で0.02～5.0重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。

2. (C)が一般式【化5】



(式中、R₁～R₄は炭素数1～3のアルキル基と炭素数4～12のアルキル基が混在しているものとする)で表されるテトラアルコキシランを、平均縮合度4～20、重量平均分子量が500～5000となるように縮合したテトラアルコキシラン低縮合物であることを特徴とする1.に記載の非汚染塗料組成物。

3. (C)が(a)一般式【化6】



(式中、 R_5 は炭素数1～3のアルキル基とし、 n は4～20の整数とする)で表されるアルキルシリケート低縮合物を、(b)一般式【化7】
 $\text{R}_6 - \text{O H}$

(式中、 R_6 は炭素数4～12のアルキル基とする)で表されるアルコールを用いて、(a)アルキルシリケート低縮合物のアルキル基のうち5～50%をエステル交換した化合物であることを特徴とする1.に記載の非汚染塗料組成物。

4. さらに、(E)繰り返し単位の数が2～40のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する、重量平均分子量150～3500のアルコキシシラン化合物を、(A)ポリオール樹脂固形分100重量部に対して、固形分で0.1～20重量部含有することを特徴とする1.～3.のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

5. 塗料中の全溶剤のうち、50重量%以上が脂肪族炭化水素であることを特徴とする1.～4.のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態に基づき詳細に説明する。

(A)ポリオール本発明における(A)ポリオール(以下、「(A)成分」という)は、SPが6.5～9.5、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100KOHmg/gであり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているものを使用する。

【0013】(1)ポリオール(A)成分は、非水系溶剤中に溶解しているか、または分散しているものがあるが、溶解しているものを■溶解形ポリオール、分散しているものを■非水ディスパーゼーション形(以下、「NAD形」という)ポリオールと、2つに分類することができる。

【0014】■溶解形ポリオール溶解形ポリオールは、非水系溶剤中に溶解可能なものであって、具体的には、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールであり、例えばアルキドポリオール、アクリルポリオール、アクリル化アルキドポリオール、ポリエステルポリオールあるいはポリブタジエンオリゴマーなどがあげられる。非水系溶剤中に溶解せしめるのに適し、SPが6.5～9.5のポリオールの形態としては、油長40%以上を有するアルキドポリオール、あるいはp-tertブチル安息香酸など溶剤に対して親和性の高い原料を含むアルキドポリオールや、イソブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレートなど溶解力の弱い溶剤に対して親和性の高い原料を含むアクリルポリオールをあげることができる。

【0015】■NAD形ポリオールNAD形ポリオールは、非水系溶剤中に樹脂粒子として分散しているものであり、非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分と溶解しない樹脂部分の両方を合わせ持っているものである。非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分とは、非水系溶剤への溶解度が99.0重量%以上のものである。これは、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤へ溶解するものであればよい。逆に、非水系溶剤に溶解しない樹脂部分とは、非水系溶剤へ全く溶解しないか、又は極少量(例えば、溶解度が1.0重量%未満)のものである。これも、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤にほとんど溶解しないものを用いる。具体例としては、アクリルポリオールを溶解可能な樹脂部分に用いたNAD形ポリオールが挙げられる。

【0016】本発明においては、(A)成分として■溶解形ポリオール又は■NAD形ポリオールを単独で用いるか、又は併用して用いることが可能である。

【0017】(A)成分のSPは、6.5～9.5のものを使用するが、このようなSPのものを使用することにより、弱溶剤とよばれる溶解力の弱い溶剤類にも溶解および／又は分散可能となり、弱溶剤形の塗料とすることができる。勿論、溶解力の強い強溶剤に溶解して使用することも可能である。

【0018】(2)非水系溶剤非水系溶剤とは、水以外の溶剤のうちポリオールに使用できる溶剤を全て含有するが、一般的な溶剤としては有機溶剤類があげられる。有機溶剤類としては、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル、ケトンなどがあげられる。脂肪族炭化水素系溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカンのほか、テルピン油やミネラルスピリットなどが例示できる。芳香族炭化水素系溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等があげられる。その他の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが例示できる。この様な非水系溶剤のうち、1種又は2種以上を組み合わせ使用すればよい。

【0019】このような本発明の(A)成分は、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100KOHmg/gのものが使用できる。重量平均分子量が5000より小さい場合は、塗料として適度な粘性が得られず、各塗膜物性に劣り、逆に150000より大きい場合は、塗膜の鮮映性や光沢の低下が見られるので好ましくない。また、水酸基価が15KOHmg/gより小さい場合は、架橋密度が低いため、各種塗膜物性、耐汚染性が劣り、逆に、100KOHmg/gより大きい場合は、架橋密度が高くなり(C)テトラアルコキシラン低縮合物の表面配向性が阻害されるため好ましくない。

【0020】(B)イソシアネート本発明では、イソシアネート(以下「(B)成分」という)を配合して架橋硬化させて非汚染塗膜を形成する。このような硬化剤としては、バーノックDN-990、同DN-991、同DN-992(共に大日本インキ化学工業株式会社製)、デュラネートTSA(旭化成工業株式会社製)、タケネートD-177N(武田薬品工業株式会社製)、デスモデュールZ-4270(住友バイエルウレタン株式会社製)などが例示できる。これらの硬化剤は、溶解力の弱い溶剤へも溶解するので、好適に使用できる。その他、トルエンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルジイソシアネート(pure-MDI)、ポリメリックMDI、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添XDI、水添MDI等のイソシアネートモノマーをアロハネート、ビウレット、2量化(ウレチジオン)、3量化(イソシアネート)、アダクト化、カルボジミド反応等により、誘導体化したものと、及びそれらの混合物などを溶解力の強い溶剤に溶解して使用することも可能である。(B)成分を溶解する溶剤については、(A)成分の(2)非水系溶剤で例示したのと同様の溶剤が使用できる。

【0021】さらに、これらの(B)成分は、アルコール類、フェノール類、 α -カプロラクタム、オキシム類、活性メチレン化合物類などのブロック剤を用いたブロックイソシアネートの形態でも使用できる。これらも、溶剤による溶液として使用することが好ましい。

【0022】これらの(B)成分と(A)成分との混合は、NCO/OH比率で0.7～2.0、好ましくは0.8～1.5となるような比率で行う。このときNCO/OH比率が0.7より小さいと、塗膜の架橋率が低くなり、硬化性、耐久性が劣るほか、汚染物質が塗膜の密度の粗い分子内へ潜り込むため、塗膜の洗浄を行っても汚染物質が除去しにくく、汚染回復性に劣ることになる。逆に、2.0よりも大きいと、未反応のイソシアネートが残存し、初期の乾燥性を悪化させるため、タックと呼ばれる表面のべたつきが発生し、汚染物質が物理的に付着してしまうため、かえって初期汚染性に劣ることになる。

【0023】(C)テトラアルコキシラン低縮合物本発明で使用される(C)特定構造のテトラアルコキシラン低縮合物(以下、「(C)成分」という)は、テトラアルコキシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物中のアルキル基が炭素数1～3と炭素数4～12のものが混在しているものと、その混在比率が炭素数4～12のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50%の化合物である。

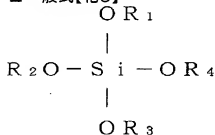
【0024】(C)成分は、テトラアルコキシランの低縮合物であるが、高縮合度(平均縮合度が20より大きいもの)、高分子量のもの、製造が難しく、粘度上昇等により取り扱いが不便であるため好ましくない。逆に、平均縮合度が3以下で、低分子量のものは、揮発性が高くなりやりに取り扱いが不便であるため好ましくない。

【0025】また、(C)成分中のアルキル基が、炭素数1～3と炭素数4～12のものが混在していることにより、(A)成分との相溶性が飛躍的に向上し、表面配向性に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できるものである。アルキル基の部分で炭素数が1～3のアルキル基の場合、(A)成分との相溶性が悪く、表面配向性が悪いので好ましくない。また、炭素数が4～12のアルキル基のみの場合は、非汚染効果が著しく悪くなり好ましくない。炭素数13以上のアルキル基が存在する場合も、耐汚染性がなくなるので好ましくない。また、アルキル基の炭素数が大きくなればなるほど、前述した加水分解反応は起こりにくくなる傾向にあるので、炭素数が大きいアルキル基ばかりが存在することは好ましくない。(C)成分は、該低縮合物の全体のアルキル基のうち、約

5～50%が炭素数4～12のアルキル基となるようにしたものが(A)成分との相溶性、塗膜の耐汚染性に優れるため好ましいものとなる。

【0026】本発明の(C)成分は以下のような方法により製造することが可能であるが、これに限定されるものではない。

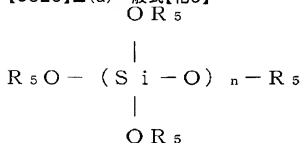
■一般式【化8】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は炭素数1～3のアルキル基と炭素数4～12のアルキル基が混在しているものとする)で表されるテトラアルコキシランを平均縮合度4～20(好ましくは6以上)、重量平均分子量が500～5000(好ましくは800以上)となるように縮合させる。縮合方法は、公知の方法による。

【0027】式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のアルキル基の部分が、炭素数1～3のものと炭素数4～12のものが混在していることにより、(A)成分との相溶性が飛躍的に向上し、表面配向性に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できるものである。このようなテトラアルコキシランを縮合して、低縮合物とした際に、全体のアルキル基のうち、約5～50%が炭素数4～12のアルキル基となるようにしたものが(A)成分との相溶性、塗膜の耐汚染性に優れるため好ましいものとなるが、炭素数4～12のアルキル基が全体の約5～50%となるようにするために、縮合の際に、他のアルキルシリケート(アルキル基の炭素数は1～3であるもの)を混合して縮合するのは有効な手段である。【0028】具体例としては、モノプロトキシトリメトキシシラン、モノペンタキシトリメトキシシラン、モノヘトキシトリメトキシシラン、ジプロトキシジエトキシシラン等の低縮合物があげられるが、これに限定されるものではない。

【0029】■一般式【化9】



(式中、 R_5 は炭素数1～3のアルキル基とし、 n は4～20の整数とする)で表されるアルキルシリケート低縮合物(以下、「(a)成分」という)を、(b)一般式【化10】



(式中、 R_6 は炭素数4～12のアルキル基とする)で表されるアルコール(以下、「(b)成分」という)を用いて、(a)成分のアルキル基部分の約5～50%をエステル交換する。

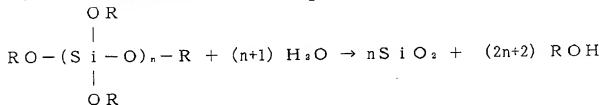
【0030】(a)成分としては、具体的にはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラ- n -プロピルシリケート、テトラ- i -プロピルシリケートなどの低縮合物があげられる。特に、テトラメチルシリケートやテトラエチルシリケートが一般的である。平均縮合度は4～20が好ましく、平均縮合度が大きくても小さくても、取り扱いが不便になるので好ましくない。(b)成分としては、具体的には n -ブチルアルコール、 n -アミルアルコール、 n -ヘキシルアルコール、 n -ヘプチルアルコール、 n -オクチルアルコール、 n -ノニルアルコール、 n -デシルアルコール、 n -ウンデシルアルコール、 n -ドデシルアルコールが例示できる。

【0031】(a)成分を(b)成分によりエステル交換する際には、(a)成分の全てのアルキル基(R_5)を(b)成分のアルキル基(R_6)にエステル交換してしまわず、(a)成分のアルキル基のうち

全体の約5～50%をエステル交換したものを使用する。その交換比率は、(a)成分1モルに対して、(b)成分を1～12モル用いて、エステル交換させるとよい。この交換比率は、(a)成分の平均縮合度によって適宜調整するが(a)成分のアルキル基のうち全体の約5～50%をエステル交換することにより、(A)成分との相溶性や、塗膜の耐汚染性が優れたものとするができる。このエステル交換率が低くなると、相溶性が悪くなり、表面配向性が十分でなくなる。また、エステル交換率が高くなると、加水分解反応を起こしにくくなり、塗膜が親水性になりにくく、耐汚染性が悪くなる傾向にある。

【0032】このようにして製造した(C)成分は、(A)成分の樹脂固形分100重量部に対して、 SiO_2 換算で1.0～50.0重量部、好適には2.0～30.0重量部配合することができる。これは、1.0重量部未満では塗膜の親水性が十分でないため耐汚染性に劣り、50.0重量部を越えると、硬化塗膜の外観が悪化したり、クラックが発生するといった問題が出てくるためである。

【0033】ここで SiO_2 換算とは、アルコキシシランやシリケートなどの Si-O 結合をもつ化合物を、完全に加水分解した後に、900℃で焼成した際にシリカ(SiO_2)となって残る重量分にて表したものである。一般に、アルコキシシランやシリケートは、水と反応して加水分解反応が起こりシラノールとなり、さらにシラノール同士やシラノールとアルコキシにより縮合反応を起こす性質を持っている。この反応を究極まで行くと、シリカ(SiO_2)となる。これらの反応は【化11】



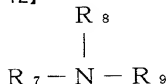
(Rはアルキル基を示す、nは整数)

という反応式で表されるが、この反応式をもとに残るシリカ成分の量を換算したものである。実際の計算は、【数1】

$$\text{SiO}_2 \text{換算値} = \left[\begin{array}{l} \text{実際のアルコキシシラン低} \\ \text{縮合物又はアルキルシリケート} \\ \text{低縮合物の添加量} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} \text{アルコキシシラン低縮合物又は} \\ \text{アルキルシリケート低縮合物の} \\ \text{シリカ残量比率(重量\%)} \end{array} \right]$$

の式により行った。

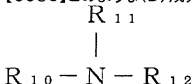
【0034】(D)アミン化合物本発明に使用される(D)アミン化合物(以下、「(D)成分」という)は、水溶性アミン類が好ましく、エチルアミン、ジメチルアミン、ジアミルアミン、シクロヘキシルアミン、アニン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン等の第1級、第2級アミン、アルキル基のみを置換基としたアミン化合物としてトリメチルアミン、トリエチルアミン等、アルカノール基を置換基として含むものとしてエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルフェニルエタノールアミン等、アミノアルキル基を含む化合物としては、トリエチレンジアミン〔2, 2, 2〕ジアザビシクロオクタン)、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルエチレントリアミン等、その他ピリジン、モルホリン等の有機アミン類が例示できる。上記のトリエチレンジアミンの場合のように、アミノアルキル基置換アミン化合物が一般式【化12】



で表される化合物のうち、 R_7 、 R_8 、 R_9 が他の窒素原子を介して連結された環状構造を形成したものであっても本発明の範囲に含まれる。また、アルコキシシリル基を有するアミン化合物としては、 α -アミノメチルトリエトキシシラン、 β -アミノメチルジエトキシシラン、 γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノシラン類が例示される。

【0035】このような(D)成分を混入することによって、非汚染性に優れる塗膜を形成できるとともに、本発明の非汚染塗料を塗り重ねた際の層間密着性が向上し、強固な塗膜を形成することができ、極めて耐久性に優れた非汚染塗膜を得ることが可能になった。

【0036】このような(D)成分のうち、前記一般式【化13】



(R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルカノール基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のアルコキシシリル基より選ばれる、同一又は異なった基)で示されるような第三級アミン化合物が最も好適に使用することができる。その理由は、アミン化合物が第一級アミン、第二級アミンの場合はNH基が存在し、この水素原子は活性であり、イソシアネートのNCO基と反応しやすいためである。NH基とNCO基が反応すると尿素結合が形成されるが、NH基とNCO基の反応による尿素結合の生成はOH基とNCO基が反応してウレタン結合を生成するよりも早く、従って、NH基の存在はウレタン結合の生成反応を阻害し、塗膜の性質に多少影響を及ぼすためである。しかし、たとえNH基が存在していたとしても、アミン化合物の添加量を考慮すれば実用上は大きな問題とはならない。

【0037】(D)成分の混合割合は、(A)成分の固形分100重量部に対して、0.02～5.0重量部であり、好適には0.05～2.0重量部である。(D)成分が0.02重量部未満の場合は耐汚染性が悪くなるとともに、層間密着性が悪くなる傾向にあり、特に経時における層間密着性がなくなってくる。一方で5.0重量部を超える場合は、塗膜の耐候性が低下し、実用性に欠けるものになる。(D)成分は、通常の塗料用原料と同様にして取り扱い、添加すればよい。

【0038】(E)ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物次に本発明では、(E)ポリアルキレンオキサイド鎖を有するアルコキシシラン化合物(以下(E)成分)という)をさらに加えることにより、塗膜表面をさらに初期より親水性にすることが可能になり、初期より優れた耐汚染性を得ることが可能である。(E)成分は、アルキレンオキサイドの繰り返し単位と、少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有する化合物である。かかる(E)成分のポリアルキレンオキサイド繰り返し単位は、そのアルキレン部分の炭素数は2～4であり、繰り返し単位の数は2～40、好ましくは2～20である。

【0039】このような(E)成分は、そのポリアルキレンオキサイド鎖の両末端がアルコキシシリル基であってもよく、一端がアルコキシシリル基であって、他端がその他の官能基であってもよい。このような片末端に有することのできる官能基としては、例えば、ビニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基等が挙げられる。特にヒドロキシル基(水酸基)であるものの使用が好ましい。また、該官能基は、アルコキシシリル基との間にウレタン結合、尿素結合、シロキサン結合、アミド結合、エーテル結合等を介して結合されたものであってもよい。

【0040】これらの(E)成分は、例えば、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物と、アルコキシシリル基含有化合物(以下カップリング剤という。)を反応させて合成したものが使用できる。

【0041】前記ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物は、重量平均分子量が150～3500が好ましく、200～1500がさらに好ましい。重量平均分子量が150未満の場合、最終的に得られる硬化塗膜の親水性に劣り、降雨による汚染物質の洗浄効果が得られず、重量平均分子量が3500を越える場合、硬化物の耐水性や硬度が低下する。

【0042】このようなポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレンテトラメレングリコール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレングリコール酸、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールアルエーテル、ポリエチレングリコールジアルエーテルなどが挙げられる。また、該ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物は、1種もしくは2種以上の組み合わせから選択することができる。2種以上のモノマーを使用する場合は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であっても構わない。

【0043】一方、カップリング剤は、例えば、一分子中に、少なくとも1個以上のアルコキシシリル基とそのほかの置換基を有する化合物である。カップリング剤としては具体的には、例えば、 α -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 α -グリジドキシプロピルメチルジエトキ

シシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N- α (アミノエチル) α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- α (アミノエチル) α -アミノプロピルメチルトリエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、イソシアネート官能性シラン、 α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0044](E)成分の合成は、特に限定されないが、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物とカップリング剤とを別々に用意し、例えば重合性二重結合を有する各化合物についてはラジカル重合開始剤を用いて重合させる他、アミノ基/エポキシ基、イソシアネート基/水酸基またはイソシアネート基/アミノ基等の付加反応など公知の方法によって合成することができる。また、第1級、第2級アミノ基等の活性水素基を有するアルコキシシリル化合物にエチレンオキサイドを開環付加せしめる方法によっても合成可能である。

[0045]ラジカル重合開始剤を用いて重合させる場合は、重合性二重結合を有するポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物の少なくとも1種以上と、カップリング剤の少なくとも1種以上を非反応性の適当な溶媒中で反応させて得ることができる。この際、使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジ(パーオキシベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(4-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、4-ブチルパーベンゾエートなどのパーエステル化合物、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾブチレートなどのアゾ化合物、および有機過酸化化合物などが挙げられる。

[0046]重合性二重結合を有するポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールビニルエーテルを用いることができ、カップリング剤には、 α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランおよび α -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを単独もしくは2種以上の組み合わせで使用できる。

[0047]イソシアネート/ポリオール付加反応により合成する場合、例えばポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物には、ポリエチレングリコールなどの末端にヒドロキシ基を有する化合物と、カップリング剤にはイソシアネート含有カップリング剤などのイソシアネート基を有する化合物とを混合し合成させる。この合成方法においては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレートまたはジブチルスズジマレートなどの、ポリウレタン合成の分野において周知の有機金属系反応触媒を使用することも可能である。

[0048]上述の反応によって合成される(E)成分としては、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物の両末端又は片末端にカップリング剤を付加したものが得られるが、これらは、それぞれ単独で使用してもよく、また混合物として使用してもよい。

[0049]これら(E)成分の中で、アルキレンオキサイド鎖がエチレンオキサイド鎖であり片末端が水酸基であるものが、汚染防止効果、すなわち耐汚染性ならびに染み込み抵抗性等が高いため最も好ましい。

[0050](E)成分の配合割合は、(A)成分の樹脂固形分100重量部にに対し、固形分で0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部である。0.1重量部未満では効果が見られず、20重量部を越えると、樹脂との相溶性、硬化物の耐水性などが劣る結果となる。

[0051]<その他>本発明の非汚染塗料組成物では(A)、(B)成分および(C)成分、(D)成分(さらに(E)成分を添加しても良い)による透明(クリアー)塗膜の他、着色顔料を配合して、着色(エナメル)塗膜としてもよい。このような着色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化第二鉄(ベンガラ)、クロム酸鉛(モリブデートオレンジ)、黄鉛、黄色酸化鉄、オーカー、群青、コバルトグリーン等の無機系顔料、アゾ系、ナフトール系、ピラゾロン系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジスアゾ系、イソインドリノン系、ベンゾイミダゾール系、フタロシアニン系、キノフタロン系等の有機顔料が使用できる。

[0052]また、重質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、ホウトカーボン、珪藻土等の体質顔料を使用することも可能である。特に、艶消し塗膜を形成する場合には、塗膜表面における非汚染効果を損なうことの最も少ないホウトカーボン、珪藻土を使用することが最適である。なお、これらの無機物質を塗料に添加する際に、粉体表面をカップリング剤で処理したり、塗料にカップリング剤を添加することは好ましい手段である。

[0053]本発明の非汚染塗料組成物には、通常塗料に配合することが可能な各種添加剤を本発明の效果に影響しない程度に配合することが可能である。このような添加剤としては、可塑剤、防腐剤、防霉剤、防藻剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤等があげられる。

[0054]<適用面・塗装方法>本発明の非汚染塗料組成物は、金属、ガラス、磁器タイル、コンク

リート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、主に建築物、土木構築物等の躯体の保護に使用するものである。このとき、本発明の非汚染塗料組成物は最終の仕上面に施されているものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理(下地処理等)を施した上に塗装することも可能であるが特に限定されるものではない。

【0055】また、本発明の非汚染塗料組成物は、各種添加剤類を加えて塗料化した後、非水系溶剤で希釈してから、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、ロールコーター、フローコーター等種々の方法により塗装することができる。希釈するのに使用する非水系溶剤は、(A)成分の非水系溶剤として例示したものと同等のものを各種組み合わせて使用すればよい。

【0056】このとき、塗装する際の塗料全体の溶剤成分((A)成分、(B)成分にて使用した非水系溶剤と、希釈溶剤を合わせたもの)のうち、全体の50重量%以上が脂肪族炭化水素である場合、改修工事にも好適に用いることができる。これは、溶解力の強い溶剤を使用した塗料を再塗装すると、リフティングと呼ばれる旧塗膜のちぢみ現象が発生するが、脂肪族炭化水素が50%重量以上含有されている場合は、このようなリフティング現象が発生しないためである。

【0057】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

(合成例1)アルコキシシラン化合物1合成例重量平均分子量500、平均縮合度約4、不揮発分100%のメチルシリケート(以下、「メチルシリケートA」という)100重量部に対して、n-ブチルアルコール44、4重量部と、触媒としてジブチルスズジラウレート0、03重量部を添加し、混合後、75℃で8時間脱メタノール反応を行い、アルコキシシラン化合物1を合成した。このアルコキシシラン化合物1のエステル交換率は約30%であり、900℃にて焼成して得られたシリカ残量は約40、7重量%であった。

【0058】(合成例2)アルコキシシラン化合物2合成例メチルシリケートAを100重量部、n-ヘキシルアルコール20、4重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物2を合成した。このアルコキシシラン化合物のエステル交換率は約10%であり、シリカ残量は約44、7重量%であった。

【0059】(合成例3)アルコキシシラン化合物3合成例重量平均分子量1000、平均縮合度約8、不揮発分100%のメチルシリケート(以下、「メチルシリケートB」という)100重量部に対して、n-ブチルアルコール51、8重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物3を合成した。このアルコキシシラン化合物3のエステル交換率は約38%であり、シリカ残量は約43、2重量%であった。

【0060】(合成例4)アルコキシシラン化合物4合成例メチルシリケートBを100重量部、n-アミルアルコール35、2重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物4を合成した。このアルコキシシラン化合物4のエステル交換率は約22%であり、シリカ残量は約45、7重量%であった。

【0061】(合成例5)アルコキシシラン化合物5合成例メチルシリケートBを100重量部、n-ヘキシルアルコール22、0重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物5を合成した。このアルコキシシラン化合物5のエステル交換率は約11%であり、シリカ残量は約49、1重量%であった。

【0062】(合成例6)アルコキシシラン化合物6合成例メチルシリケートBを100重量部、n-ヘブチルアルコール58、0重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物6を合成した。このアルコキシシラン化合物6のエステル交換率は約27%であり、シリカ残量は約39、4重量%であった。

【0063】(合成例7)アルコキシシラン化合物7合成例メチルシリケートBを100重量部、n-ブチルアルコール88、8重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物7を合成した。このアルコキシシラン化合物7のエステル交換率は約66%であり、シリカ残量は約37、2重量%であった。

【0064】(合成例8)アルコキシシラン化合物8合成例メチルシリケートBを100重量部、n-ドデシルアルコール120、3重量部、ジブチルスズジラウレート0、03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルコキシシラン化合物8を合成した。このアルコキシシラン化合物8のエステル交換率は約33%であり、シリカ残量は約27、8重量%であった。

【表1】

[illegible]

アルコキシシラン低縮合物：重量平均分子量1200、平均縮合度約8、不揮発分99.8%
(モノブトキシトリメトキシシランの低縮合物)

メチルシリケートA	重量平均分子量	500	平均縮合度約4	揮発分100%
メチルシリケートB	重量平均分子量	1000	平均縮合度約8	揮発分100%

资料来源:根据《中国统计年鉴》(2006)整理。

[0065] (合成例9) ポリ(エチレンオキシド)鎖含有アルコキシシラン化合物の合成 加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリ(エチレングリコール)200 (平均分子量 200、和光純薬株式会社) 20重量部と、イソシアネート含有シランである Y-9030 (日本ユニカー株式会社製) 5.4 重量部と、ジブチルスズテトラウレート 0.05 重量部とを仕込み、50°C にて 8 時間反応させ、淡黄色のポリ(エチレンオキシド)鎖含有アルコキシシラン化合物を得た。このポリ(エチレンオキシド)鎖含有アルコキシシラン化合物の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下 GPC とする) のポリスチレン換算により測定した結果 800 であった。

【0066】(实施例1)

1. 相溶性評価表2に示すような原料を使用して、表3に示す配合中、顔料を除く各成分を以下の通り配合して評価を行った。即ち、ポリオール1（溶解形アクリルポリオール）200重量部と、イソシアネートを47.0重量部混合し（アクリルポリオールの水酸基に対してNCO/OH比率で1.0となるようにイソシアネートを配合）、アルコシラン化合物1を12.3重量部（ SiO_2 換算にて5.0重量部となるように配合）、アミン化合物2を0.3重量部添加し、十分に攪拌した後、 $150 \times 50 \times 3\text{mm}$ の透明なガラス板に乾燥膜厚が $40\mu\text{m}$ となるようにスプレー塗装し、気温 20°C 、湿度65%（以下、「標準状態」という）で24時間乾燥養生した後、フィルムの見えを目視にて評価した。評価は、以下の通り、結果は表4に示す。

○：完全に透明な状態△：わずかに白濁が見られる状態×：白濁して不透明な状態＜結果＞フィルムの白濁等は見られず、良好な相溶性を示している。

【0067】2. 水浸漬後の接触角測定表2に示すような原料を使用して、表3に示した配合にて塗料組成物を作製した。即ち、ポリオール1(溶解形アクリルポリオール)200重量部にリチル型酸化タタム8.0重量部を加え、分散混合した後、NCO/OH比率1.0となるようにイソシアネートを47.0重量部と、アルコキシシラン化合物1を12.3重量部(SiO_2 換算で5.0重量部となるように配合)さらに添加し、アミン化合物2を0.3重量部添加した後混合して塗料組成物を作製した。150×75×0.8mmのアルミ板に、SK#1000プライマー(エスケー化研株式会社:エポキシ樹脂系プライマー)を乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥後に、作製した塗料組成物を乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し、試験体を作製した。作製した試験体を標準状態で7日間乾燥させた後、脱イオン水に3時間浸漬し、18時間乾燥させた後接触角を測定(協和界面科学株式会社製CA-A型接触角測定装置にて測定、以下同様)した。この作業(脱イオン水浸漬3時間→乾燥18時間→接触角測定)を1セットとしてさらに2回繰り返した。計3回接触角を測定した。

<結果>この試験は、実際の降雨の際の条件を人工的に作り出したものであり、酸性雨ではなく通常のpHの雨であることを想定している。結果は表5に示す。酸性雨などの影響を受けなくとも、通常のpHの降雨により良好な親水性を得ることができることがわかった。

【0068】3. 雨筋汚染性評価300×150×3.0mmのアルミニウム板を図1に示すように上方から3分の1の長さのところまで角度が135度になるようにおりまげたもの(以下、「露出板」という)に、SK#1000プライマーを、乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。(暴露用板は凸面を表面とする)

次に、2.と同様にして塗料組成物を作製し、作製した塗料組成物を前述のプライマーを塗装した露出板に乾燥膜厚が約40μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥し試験体と暴露用板に乾燥膜厚が約40μmとなるようにスプレー塗装し、面積が広い面(a面)を垂直にし、さらに面積の狭い面(b面)が上部になるように設置して、屋外暴露を実施し、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の雨筋汚れの有無を目視にて評価した。評価は以下の通り。なお、結果は表5に示す。

◎: 垂直面に雨筋汚れなし○: 垂直面にわずかに雨筋汚れが△: 垂直面に雨筋汚れが見られる×: 垂直面に著しい雨筋汚れが見られる<結果>特に初期より雨筋汚染がみられず、耐汚染性に優れていることがわかった。

【0069】4. 層間密着性試験150×70×0.8mmのアルミニウム板4枚に、SK#1000プライマーを、乾燥膜厚30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥を行った。次に、2.と同様にして作製した塗料組成物を、乾燥膜厚が25μmとなるようにスプレー塗装し、一枚ずつそれぞれ標準状態で、16時間、3日間、7日間養生乾燥したのち、さらに乾燥膜厚が25μmとなるように該塗料組成物を再度スプレー塗装し、試験体とした。このときの全体の非汚染塗膜の乾燥膜厚は50μmであった。作製した試験体をそれぞれ標準状態で7日間養生し、JIS K5400(1990) 8.5 付着性試験の8.5.1 基盤目法に準じて、付着性の評価を行った。評価は表7のような点数にて行った。結果は表5に示す。

<結果>7日経過後も層間密着性に問題は見られなかった。

【0070】5. 汚れの染み込み抵抗性150×75×0.8mmのアルミ板に、SK#1000プライマーを乾燥膜厚30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥を行った。次に、2.と同様にして作製した塗料組成物を乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し試験体を作製した。作製した試験体を、標準状態で7日間乾燥養生した後、JIS K5400 8.10 耐汚染性試験に準じ、塗膜面に15重量%カーボンブラック水分分散ペースト液を、直径20mm、高さ5mmとなるように滴下し、50℃の恒温室中に2時間放置した。その後流水中に洗浄し、塗膜表面の汚染の程度を目視により評価した。評価は以下の通り。結果は表5に示す。

◎: 痕跡なし○: 僅かに痕跡あり△: 痕跡有り×: 著しい痕跡有り<結果>ごく僅かに痕跡が見られたものの、良好な結果を得られた。

【0071】(実施例2~8)表2に示す原料を用いて、表3の配合にて、実施例1に準じて評価を行った。

<結果>表5のような結果となり、いずれも良好な結果となった。なお、実施例8に関しては、予めポリオール1で顔料を分散した後、他の成分を加えて塗料組成物を作製した。特に、ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシラン化合物を含有している実施例4~実施例7では水浸漬を繰り返していくことで接触角の低下が大きく、塗膜表面が親水性になり、初期の耐汚染性良いことがわかった。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

【0072】(比較例1~8)表2に示す原料を用いて、表4の配合にて、実施例1に準じて評価を行った。

<結果>結果は表6に示す。市販のアルキルシリケートを使用した比較例1~比較例3では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果となった。アルコキシラン化合物のアルキル基のエステル交換率が高い比較例4では、表面が親水性となり、初期の耐汚染性良いことがわかった。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

【0073】(比較例5~8)表2に示す原料を用いて、表4の配合にて、実施例1に準じて評価を行った。

<結果>結果は表6に示す。市販のアルキルシリケートを使用した比較例1~比較例3では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果となった。アルコキシラン化合物のアルキル基のエステル交換率が高い比較例4では、表面が親水性となり、初期の耐汚染性良いことがわかった。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

【0074】(比較例5~8)表2に示す原料を用いて、表4の配合にて、実施例1に準じて評価を行った。

<結果>結果は表6に示す。市販のアルキルシリケートを使用した比較例1~比較例3では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果となった。アルコキシラン化合物のアルキル基のエステル交換率が高い比較例4では、表面が親水性となり、初期の耐汚染性良いことがわかった。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

【表2】

ポリオール 1	溶解性アクリルポリオール SP 87、重量平均分子量15000、水酸基価50 KOH/g、不揮発分50% 溶剤の種類：ミネラルスピリット
ポリオール 2	NAD形アクリルポリオール SP 91、重量平均分子量50000、水酸基価50 KOH/g、不揮発分50% 溶剤の種類：ミネラルスピリット
イソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート型ポリイソシアネートの ミネラルスピリット希釈不揮発分40%、NCO含有量8.0%
アロキシン化合物 1～8	合成例 1～8に記載
アロキシン低縮合物	モノプロキトリメトキシシラン低縮合物（ブチル基の存在比率22%） 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
アミン化合物 1	ジノブチルアミン
アミン化合物 2	トリエチルアミン
エチルシリケート	重量平均分子量600、不揮発分100%、シリカ残量比率40重量%
メチルシリケート A	重量平均分子量500、不揮発分100%、シリカ残量比率51重量%
メチルシリケート B	重量平均分子量1000、不揮発分100%、シリカ残量比率56重量%
δ「アロキシン材料」類含有 アロキシン化合物	合成例 9 を参照
顔料	ルチル型酸化チタン

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリオール 1 (座形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)	200 (100)	200 (100)	60 (30)
ポリオール 2 (面形分)				200 (100)				140 (70)
イソシアネート (NCO/(OH比率))	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アロキシン化合物 1	12.3 (5.0)							
アロキシン化合物 2		11.3 (5.0)						
アロキシン化合物 3			11.5 (5.0)					
アロキシン化合物 4				11.0 (5.0)				22.0 (10.0)
アロキシン化合物 5					20.5 (10.0)			
アロキシン化合物 6						63.5 (25.0)		
アロキシン化合物 7								
アロキシン化合物 8								
アロキシン低縮合物							21.0 (10.0)	
アミン化合物 1			0.3	0.5		0.5		
アミン化合物 2	0.3	0.3			0.5			0.1
エチルシリケート								
メチルシリケート A								
メチルシリケート B								
δ「アロキシン材料」類含有 アロキシン化合物				10.0	5.0	1.0	3.0	
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段（ ）内にSiO₂換算値を記載した

【表4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ポリオール 1 (固形分)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)	20.0 (100)
ポリオール 2 (固形分)								
イソシアネート (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アロキサン化合物 1								
アロキサン化合物 2								
アロキサン化合物 3								
アロキサン化合物 4								
アロキサン化合物 5							0.9 (0.4)	13.1 (50.0)
アロキサン化合物 6								
アロキサン化合物 7				13.5 (5.0)				
アロキサン化合物 8					36.0 (18.0)			
アロキサン低糖化合物								
アミン化合物 1								
アミン化合物 2				0.5	0.5			
エチルシリケート		12.5 (5.0)						
メチルシリケート A			20.0 (10.0)					
メチルシリケート B	17.9 (10.0)							
※ 17.9 は 17.9 の誤りを含む アロキサン化合物								
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段（ ）内に S i O₂換算値を記載した

【表5】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
相 溶 性	○	○	○	○	○	○	○	○
接 触 角 (°)	一 回 目	67	70	67	62	59	58	60
	二 回 目	62	65	60	56	52	50	53
	三 回 目	58	60	57	46	46	44	47
汚 染 性	一ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○
	三ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○
	六ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○
層 間 密 着 性	16時間後	10	10	10	10	10	10	10
	三日後	10	10	10	10	10	10	10
	七日後	10	10	10	10	10	10	10
染み込み抵抗性	○	○	○	○	○	○	○	○

【表6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
相 溶 性		△	×	○	○	○	—	○	×
接 触 角 (°)	一回目	82	82	82	83	85	85	84	60
	二回目	80	81	81	82	83	84	82	59
	三回目	79	80	81	81	80	84	80	58
汚 染 性	一ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	表面に クラック 発生
	三ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	
	六ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	
層 間 密 着 性	16時間後	10	10	10	10	10	10	10	8
	三日後	10	8	10	10	10	10	10	0
	七日後	8	6	10	10	10	10	10	0
染み込み抵抗性		△	×	×	×	×	×	×	○

【表7】

評価点数	状 態
10	切り傷1本ごとが細くて滑らかであって、切り傷の交点、正方形の目には剥がれが全くない
8	切り傷の交点に僅かな剥がれが認められるが正方形には剥がれない、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内
6	切り傷の両側と交点の剥がれが認められる 欠損部の面積は全正方形面積の5～15%
4	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～30%
2	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の30～65%
0	剥がれによる欠損部の面積は全正方形面積の65%以上に及ぶ

【0073】6. リフティング試験(塗料1)実施例1の配合の白色塗料組成物を、さらにキシレン100重量部を加えて希釈し(外割、30重量%にて希釈)、混合攪拌して、吹付用白色塗料1を作製した。このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は37重量%であった。

(塗料2)実施例1の配合の白色塗料組成物を、さらにLAWS(シェル石油株式会社製ミネラルスピリット)100重量部を加えて希釈し(外割、30重量%で希釈)、混合攪拌して、吹付用白色塗料2を作製した。このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は68重量%であった。

【0074】<試験方法> 200×300×4mmのスレート板2枚に、ミラクシーラーES(エスケー化研株式会社製：一液エポキシ樹脂系シーラー)を所要量0.2Kg/m₂となるようにスプレー塗装し、標準状態にて1時間乾燥後、SKアクリルカラー(エスケー化研株式会社製：一液溶剤形アクリル樹脂系上塗材)を所要量0.3Kg/m₂となるようにスプレー塗装し、標準状態にて7日間養生乾燥した。これを旧塗膜として、先に作製した塗料1および塗料2をそれぞれ所要量0.15Kg/m₂と

なるようにスプレー塗装し、標準状態にて24時間乾燥後、さらにそれぞれの塗料を所要量0.15 Kg/m₂ となるようにスプレーによる重ね塗りをおこなった。

【0075】<結果>このときの塗膜表面の状態を観察したところ、塗料1を吹きつけたスレート板は、表面にちぢみが発生しており、リフティング現象が観察された。塗料2を吹きつけたスレート板は、表面状態は良好であり、リフティング現象はみられなかった。

【0076】

【発明の効果】SPが6.5～9.5であり、溶解力の弱い溶剤にも溶解および／又は分散可能なポリオールを使用したウレタン樹脂系塗料中では、通常のアルキルシリケートは相溶性が悪く、表面配向性が悪く、塗膜が非汚染性にならないのに対して、本発明の非汚染塗料組成物によれば、相溶性が良好で、表面配向性に優れ、塗膜が親水性となるので、非汚染性に優れた塗膜とすることが可能であり、さらに優れた塗膜諸性能を持つ塗料組成物とすることができるものである。また、本発明の非汚染塗料組成物を塗り重ねた際に、層間密着性が良いという効果も有している。さらに、ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物を加えることにより、ごく初期より塗膜表面が親水性となり耐汚染性に優れる非汚染塗料組成物とすることが可能になる。また、塗料全体の溶剤成分のうち、50重量%以上が脂肪族炭化水素である場合には、リフティングの問題がほとんどなく、特に改修工事に好適に用いることができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】暴露用板を表す斜視図

【符号の説明】

a: 暴露した際に垂直となる面

b: 暴露した際に上面となる面

α: 折り曲げ角度(135°)

図面

【図1】

